

## Особенности формирования пленок высшего силицида марганца на кремнии

© Т.С. Камилев,<sup>1</sup> Д.К. Кабилов,<sup>1</sup> И.С. Самиев,<sup>1</sup> Х.Х. Хуснутдинова,<sup>1</sup> Р.А. Муминов,<sup>2</sup> В.В. Клечковская<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ташкентский государственный авиационный институт,  
700047 Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup>Физико-технический институт Научно-производственное объединение „Физика–Солнце“ АН Узбекистана,

<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
Москва, Россия

e-mail: tdai\_kts@mail.ru

(Поступило в Редакцию 18 января 2005 г.)

Исследованы особенности формирования пленок высшего силицида марганца (ВСМ) на кремнии и их граница раздела. На основе анализа морфологии поверхности и тонкого переходного слоя на границе раздела ВСМ–Si предполагается, что рост пленок ВСМ методом реактивной диффузии Mn обусловлен механизмом пар–жидкость–кристалл.

### Введение

Разносторонние исследования пленок высшего силицида марганца (ВСМ) имеют большое значение для термоэлектричества и оптоэлектроники [1,2], так как эти пленки характеризуются высокой термической стабильностью в диапазоне температур 300–1000 К [3]. Следует отметить, что физические свойства пленок силицидов переходных металлов могут существенно отличаться от свойств этих же материалов в массивных образцах в зависимости от структурных характеристик. При создании на основе пленок силицидов марганца пленочных термопреобразователей и микротермобатарей различных конструкций возникает ряд проблем, таких как направление роста силицида, состояние границы раздела силицид марганца–кремний, влияние подложки кремния на электрофизические параметры пленок.

Исследование особенностей формирования пленок ВСМ границы раздела ВСМ–Si является интересной и важной задачей, решению которой и посвящена настоящая работа.

### Экспериментальные результаты

В работе [4] нами было показано, что при формировании пленок ВСМ на подложке кремния на границе раздела ВСМ–Si образуется переходный слой толщиной порядка 5–7  $\mu\text{m}$ , и предполагалось, что этот слой является аморфизированным или поликристаллическим. Однако следует отметить, что в этой работе при получении пленок силицидов марганца использовались механически полированные образцы кремния, в которых остается нарушенный слой толщиной порядка 8–12  $\mu\text{m}$ . Вероятнее всего, переходный слой на границе раздела состоял в основном из оставшейся нижней части нарушенного слоя кремния. Несоответствие постоянных решеток ВСМ и Si составляет  $\sim 1.8\%$  ( $a_{\text{Si}} = 0.543 \text{ nm}$ ,  $a_{\text{M}} = 0.551 \text{ nm}$ ) [2]. Согласно литературным данным [5],

при несоответствии параметров решетки силицидов и кремния не более 3% формирование пленок силицидов на кремниевой подложке может сопровождаться образованием тонкого промежуточного слоя и пленки силицидов переходных металлов будут сростаться эпитаксиально.

В данной работе нами использованы образцы кремния, полученные по технологии, детально описанной в работе [6], с частотой поверхности, соответствующей планарной технологии (класс  $\nabla 14$ ), где толщина нарушенного слоя не больше 50 nm [7]. Электронно-микроскопические исследования показали, что переходный слой на границе раздела ВСМ–Si составляет 0.1–0.3  $\mu\text{m}$ . Фотоснимки, сделанные с помощью оптического и электронного микроскопов, также показывают резкий переход от подложки Si к пленке силицида (рис. 1, *a* и *b*).

На рис. 2 представлены микрофотографии морфологии поверхности пленок ВСМ, выращенных на подложке кремния с ориентацией (111) и (100). Видно, что в зависимости от ориентации подложки внешняя форма и взаимное расположение кристалликов ВСМ различ-

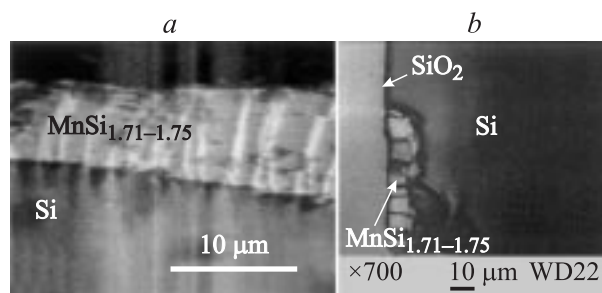
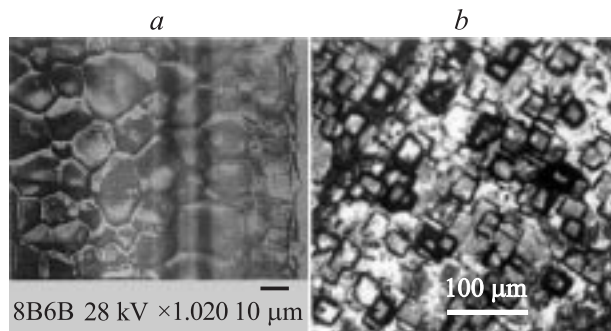


Рис. 1. *a* — фотоснимки поперечного среза пленок ВСМ, снятые на оптическом микроскопе, *b* — микрофотография поперечного среза пленки ВСМ, выращенной на кремнии с наличием маскирующего  $\text{SiO}_2$  слоя (снята на электронном микроскопе).

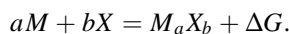


**Рис. 2.** Морфология поверхности пленок ВСМ, выращенных на Si (111) (a) и Si (100) (b).

ны. И если в пленке ВСМ на Si (111) кристаллиты образуют текстуру, т.е. разориентированы относительно друг друга в плоскости подложки, но сорентированы в перпендикулярном направлении, то на Si (100) рост пленки ВСМ приближается к эпитаксиальному.

## Обсуждение результатов

Согласно работе [8], если элементарное кристаллическое вещество  $M$  находится в контакте с паровой фазой, содержащей атомы элемента  $X$ , с которыми оно может реагировать и образовывать твердое соединение  $M_aX_b$ , то кристалл покрывается пленкой этого соединения. Реакция происходит в результате изменения свободной энергии при образовании соединения



Пленка образующегося соединения будет сплошной, без пор и трещин, если молекулярный объем соединения  $M_aX_b$  больше или равен молекулярному объему элемента  $M$ . После образования сплошного зернистого слоя соединения дальнейшее протекание реакции определяется диффузией реагентов через кристаллическую решетку соединения  $M_aX_b$ , а также через межзеренные границы.

Образование новых фаз в процессе реактивной диффузии наблюдается в тех случаях, когда атомы матрицы и диффузанта ограниченно растворимы друг в друге или могут образовать между собой соединения [9,10]. Как известно [9], растворимость кремния в металлах ограничена, в частности, для марганца она составляет 14%. Растворимость же всех без исключения металлов в кремнии крайне мала, что обусловлено высокой энергией образования вакансий в Si.

Формирование пленок на поверхности подложки часто происходит в две стадии [10]: а) стадия образования зародышей, б) стадия роста пленки. При образовании зародышей происходят следующие процессы: а) массоперенос первичной фазы (с помощью диффузионного потока), определяющий доставку вещества к поверхности подложки и растущему слою; б) адсорбция

атомов первичной фазы на поверхности, определяющая процесс образования критических зародышей; в) поверхностная диффузия или миграция адсорбированных атомов, определяющая доставку частиц к критическим зародышам с последующим превращением их в центры кристаллизации.

При кристаллизации из парогазовой фазы структурный порядок в пленках обеспечивается в основном подвижностью адатомов на подложке, так как высокая подвижность способствует преимущественному росту ориентированных зародышей [10]. В зависимости от ориентирующих свойств подложки могут образовываться либо монокристаллические эпитаксиальные, либо одинаково ориентированные поликристаллические пленки. В твердофазной реакции пленки силицидов растут как в результате диффузии Mn в объем кремния, так и в результате диффузии атомов кремния в слой металла [11].

Однако в нашем случае, так как диффузия марганца происходит из газовой фазы, на поверхности не существует твердых слоев марганца, куда могли бы проникнуть атомы кремния. Поэтому при росте пленки силицида марганца основную роль играет диффузия атомов Mn, рост происходит от поверхности кремния в объем.

В действительности после образования первых слоев твердого раствора или соединения через формирующийся слой начнется встречная диффузия компонента подложки. При этом в зависимости от особенностей атомной структуры образовавшегося в результате реактивной диффузии слоя скорость диффузии компонента подложки может быть больше или меньше скорости диффузии диффузанта. От соотношения этих скоростей будет зависеть, с какой стороны начнется увеличение толщины слоя соединения и каково будет направление градиента концентрации диффузанта в слое. Теоретические расчеты коэффициента диффузии марганца в кремний и диффузии кремния в слой силицида марганца при высоких температурах показывают, что коэффициент диффузии марганца превышает коэффициент диффузии кремния почти на 6 порядков ( $D_{Mn} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{Si} = 2.2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [10].

Таким образом, в нашем случае, по-видимому, при диффузии Mn из газовой фазы в монокристаллический кремний сначала образуется тонкий приповерхностный слой твердого раствора Mn в Si малой концентрации, а затем в результате реактивной диффузии образуются первые соединения  $MnSi_{2-x}$ . При этом большую роль играет поверхностная диффузия. Содержание кремния в этом слое оказывается переменным и возрастает по мере удаления от поверхности подложки. Поэтому скорость встречной диффузии кремния через слой  $MnSi_{2-x}$  намного меньше скорости диффузии марганца и утолщение слоя  $MnSi_{2-x}$  происходит на границе раздела  $MnSi_{2-x}$ -Si, а не Mn-MnSi<sub>2-x</sub>. Из рис. 1, b видно, что силицидный слой растет в объем кремниевой основы. Таким образом, в процессе силицидообразования граница раздела ВСМ-Si смещается в сторону кремния,

т.е. образовавшийся слой силицида марганца растет от поверхности кремниевой подложки в ее объем.

Как известно из литературы [10], рост пленок по механизму пар—жидкость—кристалл обычно происходит при достаточно высоких температурах подложки, таких что  $T > 2/3T_{\text{mel}}$  ( $T_{\text{mel}}$  — температура плавления конденсируемого металла). На начальной стадии конденсации фазой, равновесной с паром, является жидкость, островки которой при разрастании затвердевают, образуя поликристаллическую пленку [10]. Рост пленок и соответственно плавление малых зародышей силицидов марганца происходят при температуре 1000–1040°C, которая ниже температуры плавления объемного ВСМ ( $T = 1145^\circ\text{C}$ ) [11], но приближается к ней по мере увеличения размера зародыша. Выделяющаяся теплота конденсации повышает температуру процесса, способствуя осуществлению механизма пар—жидкость—кристалл.

Анализируя морфологию поверхности и тонкого переходного слоя на границе раздела ВСМ—Si, можно предположить, что рост пленок силицидов марганца обусловлен именно таким механизмом.

## Заключение

Установлено, что на границе раздела ВСМ—Si существует тонкий переходный слой толщиной 0.1–0.3 мкм. Анализ структуры поперечного сечения выращенных пленок силицидов марганца показал, что рост пленки силицида марганца происходит от поверхности кремниевой подложки в ее объем. Исследование морфологии поверхности пленок ВСМ, выращенных на Si подложке с ориентацией (111) и (100), показывает, что ориентация зерен в пленке ВСМ зависит от ориентации подложки, причем на Si (100) рост приближен к эпитаксиальному. Из анализа морфологии поверхности и тонкого переходного слоя на границе раздела ВСМ—Si предполагается, что рост пленок ВСМ методом реактивной диффузии Mn обусловлен механизмом пар—жидкость—кристалл.

Работа поддержана грантом Государственного комитета науки и технологии Республики Узбекистан (№ ГНТП-10.20).

## Список литературы

- [1] Hou Q.R., Wang Z.M., He Y.J. // Appl. Phys. A-Material Science and Processing. 2004. P. 1–5.
- [2] Mahan J.E. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 461 (1). P. 152–159.
- [3] Zaitsev V.K. // CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. D.M. Rome. New York; London: CRC Press, 1995. P. 299–309.
- [4] Камиллов Т.С., Хусанов А.Ж., Бахадырханов М.К. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 6. С. 100–103.
- [5] Мьюарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
- [6] Клечковская В.В., Камиллов Т.С., Адашева С.И., Худайбердиев С.С., Муратова В.И. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 894–899.
- [7] Чернышев А.А. Основы надежности полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. М.: Радио и связь, 1988. 256 с.
- [8] Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1970. 540 с.
- [9] Тонкие пленки: Взаимная диффузия и реакция // Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир, 1982. 676 с.
- [10] Барыбин А.А., Сидоров В.Г. Физико-технологические основы электроники. СПб.: Лань, 2001. 272 с.
- [11] Самсонов Г.В., Дворина Л.А. и др. Силициды. М.: Металлургия, 1979. 447 с.